

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

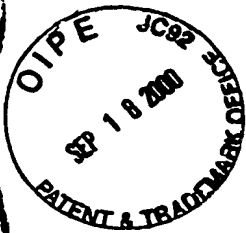
Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problems Mailbox.**



日本国特許庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
る事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
in this Office.

願年月日  
Date of Application:

2000年 4月28日

願番号  
Application Number:

特願2000-128799

願人  
Applicant(s):

ダイハツ工業株式会社

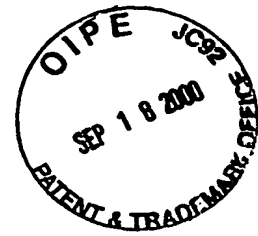
2000年 5月26日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

近藤隆彦



出証番号 出証特2000-3039672



【書類名】 特許願

【整理番号】 P12-120428

【提出日】 平成12年 4月28日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B01J 23/00  
B01D 53/36

【発明の名称】 排ガス浄化用触媒

【請求項の数】 4

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府池田市桃園 2 丁目 1 番 1 号 ダイハツ工業株式会  
社内

【氏名】 上西 真里

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府池田市桃園 2 丁目 1 番 1 号 ダイハツ工業株式会  
社内

【氏名】 丹 功

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府池田市桃園 2 丁目 1 番 1 号 ダイハツ工業株式会  
社内

【氏名】 田中 裕久

【特許出願人】

【識別番号】 000002967

【氏名又は名称】 ダイハツ工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100086380

【弁理士】

【氏名又は名称】 吉田 稔

【選任した代理人】

【識別番号】 100103078

【弁理士】

【氏名又は名称】 田中 達也

【連絡先】 0 6 - 6 7 6 4 - 6 6 6 4

【選任した代理人】

【識別番号】 100105832

【弁理士】

【氏名又は名称】 福元 義和

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 平成11年特許願第143624号

【出願日】 平成11年 5月24日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 024198

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9503494

【ブルーフの要否】 要



【書類名】 明細書

【発明の名称】 排ガス浄化用触媒

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 パラジウムが担持されたアルミナを含む第 1 被覆層が耐熱性支持担体上に形成されているとともに、プラチナおよびロジウムが共存担持されたセリウム系複合酸化物とプラチナおよびロジウムが共存担持されたジルコニウム系複合酸化物を含む第 2 被覆層が上記第 1 被覆層上に形成されてなることを特徴とする、排ガス浄化用触媒。

【請求項 2】 上記第 2 被覆層の表層部にはさらに、プラチナおよびロジウムが共存担持され、またはプラチナおよびロジウムのうち的一方が単独担持されている、請求項 1 に記載の排ガス浄化用触媒。

【請求項 3】 上記第 1 被覆層内には、無機酸のバリウム塩が含有されている、請求項 1 または 2 に記載の排ガス浄化用触媒。

【請求項 4】 上記セリウム系複合酸化物は、一般式、

【化 1】



で表され、M はセリウムおよびジルコニウム以外の希土類元素またはアルカリ土類金属元素であり、Z は M の酸化数および原子割合によって決まる酸素欠損量を表し、 $0.4 \leq x+y \leq 0.9$ 、 $0.4 \leq x \leq 0.7$ 、 $0 \leq y \leq 0.2$  である、請求項 1 ないし 3 のいずれか 1 つに記載の排ガス浄化用触媒。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本願発明は、自動車などの内燃機関から排出される排ガス中に含まれる窒素酸化物 ( $\text{NO}_x$ )、一酸化炭素 ( $\text{CO}$ )、および炭化水素 ( $\text{HC}$ ) などを効率良く浄化するための排ガス浄化用触媒に関する。

【0002】

【従来の技術】

排ガス中に含まれる $\text{NO}_x$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{HC}$ などの有害物質を浄化するために従来から最も広く用いられている触媒としては、プラチナ、パラジウム、ロジウムなどの貴金属を活性物質とした、いわゆる三元触媒がある。この三元触媒は、 $\text{NO}_x$  から $\text{N}_2$  への還元反応、あるいは $\text{CO}$ から $\text{CO}_2$  および $\text{HC}$ から $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2$   $\text{O}$ への酸化反応の触媒として作用するものである。すなわち、三元触媒は、酸化反応および還元反応の両反応の触媒として作用することができ、排気ガス中に含まれる $\text{NO}_x$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{HC}$ などの有害物質を浄化できるのである。

【0003】

そのため、三元触媒の活性の向上を図るべく様々な研究がなされており、たとえば酸化セリウム( $\text{CeO}_2$ )が有する気相中の酸素を吸蔵または放出する機能、いわゆる酸素ストレージ能( $\text{OSC}$ )に着目したものがある。すなわち、酸化セリウムを三元触媒と共存させることにより気相雰囲気中の酸素濃度を調整するとともに、調整された気相雰囲気中における三元触媒による $\text{NO}_x$ の還元反応、ならびに $\text{CO}$ および $\text{HC}$ の酸化反応の効率の向上を図ろうとするものである。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

ところで、自動車用の排ガス浄化用触媒は、今後厳しさを増すコールドエミッションへの対応として床下から、より内燃機関に近いマニバータ位置に搭載される傾向にある。そのため、三元触媒を含んだ排ガス浄化用触媒は、実用的には、例えば $900^\circ\text{C}$ 以上(場合によっては $1000^\circ\text{C}$ 以上)の高温に曝されることもあり、このような高温下における高い耐久性が要求される。その一方で、内燃機関が始動した直後のように、内燃機関が十分に暖機されていない比較的低温下においても、高い触媒活性が要求される。

【0005】

本願発明は、上記した事情のもとで考え出されたものであって、高温条件下に長時間曝された後においても、高い触媒活性を維持するとともに、比較的低温下においても有効に作用することができる排ガス浄化触媒を提供することをその課題とする。

【0006】

## 【発明の開示】

上記の課題を解決するため、本願発明では、次の技術的手段を講じている。

## 【0007】

すなわち、本願発明によれば、パラジウムが担持されたアルミナを含む第1被覆層が耐熱性支持担体上に形成されているとともに、プラチナおよびロジウムが共存担持されたセリウム系複合酸化物とプラチナおよびロジウムが共存担持されたジルコニウム系複合酸化物を含む第2被覆層が上記第1被覆層上に形成されてなることを特徴とする、排ガス浄化用触媒が提供される。

## 【0008】

上記排ガス浄化用触媒においては、低温活性に優れるパラジウム（Pd）がアルミナに担持されて第1被覆層に含まれているので、低温排ガス、特にHCを良好に浄化することができる。すなわち、パラジウムを含むことによって内燃機関が十分に暖機されていない段階においても、HCなどを含む排ガスを十分に浄化することができる。また、内層側である第1被覆層にパラジウムを含んでいれば、パラジウムの活性を低下させる排ガス中の被毒成分の影響を低減させることができる。

## 【0009】

一方、第2被覆層には、熱安定性に優れ、かつOSC能を有する担体であるセリウム系複合酸化物やジルコニウム系複合酸化物にプラチナ（Pt）およびロジウム（Rh）が共存担持された状態で含まれているため、高温における触媒活性を高めることができる。

## 【0010】

ここで、第1被覆層におけるアルミナの量は、耐熱性支持担体1リットル（見掛け体積）当たり30～70g（以後g/l-catと示す）が好適である。また、第1被覆層内は、パラジウムの活性を阻害しない範囲でセリウム系複合酸化物を含んでいてもよい。この場合のセリウム系複合酸化物の量は、0～45g/l-catが好適である。

## 【0011】

第2被覆層におけるセリウム系複合酸化物の量は、60～100g/l-cat

が好適であり、ジルコニウム系複合酸化物の量は、 $40 \sim 70 \text{ g/l-cat}$  が好適である。さらに、第2被覆層には、アルミナ等の耐熱性無機酸化物を添加してもよい。この場合に添加される耐熱性無機酸化物としては、アルミナ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、セリア ( $\text{CeO}_2$ )、セリウム系複合酸化物、ジルコニア ( $\text{ZrO}_2$ )、ジルコニウム系複合酸化物、シリカ ( $\text{SiO}_2$ )、チタニア ( $\text{TiO}_2$ )、マグネシア ( $\text{MgO}$ ) などが用いられるが、アルミナ、セリウム系複合酸化物、あるいはジルコニウム系複合酸化物を用いることが好ましい。耐熱性無機酸化物の添加量は、通常、 $30 \sim 60 \text{ g/l-cat}$  とされる。

## 【0012】

なお、ロジウムおよびプラチナを同一担体上に共存させるとともに、パラジウムは別の担体に担持させるのは、プラチナとロジウムとは相性が良いために、これらを同一の担体上に共存させることが好ましく、一方、ロジウムとパラジウムとは、高温では合金となり各々の特性を損なうために触媒としては相性が悪く、これらを同一の担体上に共存させることが好ましくないからである。

## 【0013】

好ましくはさらに、上記第2被覆層の表層部には、プラチナおよびロジウムのうちの少なくとも一方が担持される。なお、プラチナおよびロジウムは、これらが共存した状態で第2被覆層の表層部に担持させても、一方を単独で担持させてもよい。

## 【0014】

この構成では、触媒活性物質であるプラチナやロジウムが第2被覆層の表層部に担持されているため、応答性良く排ガスを浄化することができ、たとえば内燃機関が始動した直後に排出される低温の排ガスであっても、それを有効に浄化することができる。

## 【0015】

ここで、ロジウムおよびプラチナの担体として用いられるセリウム系複合酸化物としては、酸化セリウムと酸化ジルコニウムとを含むセリウム系複合酸化物、あるいはこの複合酸化物に少量の希土類元素やアルカリ土類金属元素などを添加したものなどが挙げられる。すなわち、上記セリウム系複合酸化物としては、一般



式、 $Ce_{1-(x+y)} Zr_x M_y O_{2-z}$  (Mはセリウムおよびジルコニウム以外の希土類元素またはアルカリ土類金属元素) で表されるものが好適に使用される。ここで、ZはMの酸化数および原子割合によって決まる酸素欠損量を表し、 $0.4 \leq x+y \leq 0.7$ 、 $0.4 \leq x \leq 0.9$ 、 $0 \leq y \leq 0.2$ とされる。ここで、本発明で使用される希土類元素としてはPr、Tb、Nd、Y、Laなどが挙げられ、アルカリ土類元素としてはMgあるいはCaなどが挙げられる。

## 【0016】

なお、酸化セリウムと酸化ジルコニウムとを含むセリウム系複合酸化物においては、酸化セリウム結晶中のセリウム元素の一部がジルコニウム元素で置換固溶されていることが好ましい。セリウム元素の一部をジルコニウム元素で置換固溶させれば、酸化セリウムの粒成長が抑制されて耐熱性が向上するからである。また、セリウムおよびジルコニウム以外の希土類元素またはアルカリ土類元素が複合させれば、これによっても耐熱性が向上する。

## 【0017】

一方、ロジウムおよびプラチナの担体としてジルコニウム系複合酸化物としては、酸化ジルコニウムと酸化セリウムとを含むジルコニウム系複合酸化物、あるいはこの複合酸化物に少量の希土類元素やアルカリ土類金属元素などを添加したものなどが挙げられる。

## 【0018】

好ましくは、第1被覆層内に硫酸バリウムや硝酸バリウム等の無機酸のバリウム塩を添加する。そうすれば、被覆層を複数層としてその内層にパラジウムを含ませることによる効果に加えて、バリウム塩を添加することによる効果によっても、パラジウムの活性低下をより有効に抑制することができる。

## 【0019】

以上に説明した排ガス浄化用触媒は、たとえば次のようにして製造される。

## 【0020】

まず、パラジウムを担持したアルミナを、必要に応じて硫酸バリウムなどの無機酸のバリウム塩やセリウム系複合酸化物と混合したものをスラリー状とし、このスラリーを耐熱性支持担体に被覆した後に、たとえば300℃で3時間程度熱